

PAT-NO: JP402213088A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02213088 A

TITLE: ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT AND MANUFACTURE  
THEREOF

PUBN-DATE: August 24, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ISHIKO, MASAYASU

UTSUKI, KOJI

NUNOMURA, KEIJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NEC CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01034026

APPL-DATE: February 13, 1989

INT-CL (IPC): H05B033/14, C09K011/06 , H05B033/10

US-CL-CURRENT: 252/301.16

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the deterioration of an EL element by laminating a hole conductive organic thin film or electron conductive organic thin film adjacent to at least one side of an organic phosphorus conductive film between electrodes as a pair containing at least one transparent electrode.

CONSTITUTION: An organic compound having a porphyrin ring or phthalocyanine ring skeleton, and an electron receptor molecule or donor molecule are co-deposited, thereby ensuring easy electron or hole implantation. A compound having a functional group such as cyano and nitro groups for easily taking in an electron added to phororanyl and other types of quinone and

aromatic rings,  
is used as an electron receptor organic molecule. Also, a compound  
having a  
functional group such as an amino group for the easy emission of an  
electron  
added to tetrathiofurbaren and other types of polycyclic and aromatic  
rings is  
used as an electron donar organic molecule. An ITO electrode 2 is  
provided on  
a glass substrate 1 and a deposited film formed with a ratio of 10  
magnesium  
phthalocyanine to 1 phororanyl is applied thereto as a hole  
implantation layer  
2. Then, a phosphorus tris (8-hydroxynorine) aluminum 4 is provided  
and an  
indium electrode 5 is formed thereon. According to the aforesaid  
construction,  
it is possible to prevent the deterioration of luminous efficiency  
due to the  
deterioration of the implantation layer 3.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-213088

⑬ Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月24日

H 05 B 33/14  
C 09 K 11/06  
H 05 B 33/10

Z

6649-3K  
7043-4H  
6649-3K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 有機薄膜EL素子及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-34026

⑰ 出 願 平1(1989)2月13日

⑱ 発 明 者 石 子 雅 康 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑱ 発 明 者 宇 津 木 功 二 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑱ 発 明 者 布 村 恵 史 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑲ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

## 明 細 書

発明の名称 有機薄膜EL素子及びその製造方法

## 特許請求の範囲

1) 少なくとも一方が透明である電極対の間に有機蛍光体薄膜層と、その有機蛍光体薄膜層の少なくとも一方の面に接して、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格を有する有機化合物に、少なくとも一以上の電子受容性有機分子を添加した正孔伝導性有機薄膜層、あるいは前記有機化合物に少なくとも一以上の電子供与性有機分子を添加した電子伝導性有機薄膜層を積層したことを特徴とした有機薄膜EL素子。

2) 少なくとも一方が透明である電極対の間に有機蛍光体薄膜層と、その有機蛍光体薄膜層の少なくとも一方の面に接して、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格の一部を少なくとも1以上の電子供与基あるいは電子受容基で置換した有機化

合物を積層したことを特徴とする有機薄膜EL素子。

3) 少なくとも一方が透明である電極対の間に有機蛍光体薄膜層と、その有機蛍光体薄膜層の少なくとも一方の面に接して、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格の一部を少なくとも1以上の電子供与基で置換した有機化合物に、少なくとも一以上の電子受容性有機分子を添加した正孔伝導性有機薄膜層、あるいはポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格の一部を少なくとも1以上の電子受容基で置換した有機化合物に、少なくとも一以上の電子供与性有機分子を添加した電子伝導性有機薄膜層を積層したことを特徴とした有機薄膜EL素子。

4) ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格を有する有機化合物、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格の一部を少なくとも1以上の電子供与基あるいは電子受容基で置換した有機化合物と、電子受容性有機分子あるいは電子供与性有機分子を、真空中で別々の蒸発源から同時に供給

し正孔伝導性有機薄膜層あるいは電子伝導性有機薄膜層を形成することを特徴とした有機薄膜EL素子の製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は平面光源やディスプレイに使用される有機薄膜EL素子に関するものである。

(従来の技術)

有機物質を原料としたEL(電界発光)素子は、安価な大面積フルカラー表示素子を実現するものとして注目を集めている。例えばアントラセンやペリレン等縮合多環芳香族系を原料としてLB法や真空蒸着法等で薄膜化した直流駆動の有機薄膜EL素子が製造され、その発光特性が研究されている。しかし、従来の有機薄膜EL素子は駆動電圧が高く、かつその発光輝度・効率が無機薄膜EL素子のそれと比べて低かった。また、発光特性の劣化も著しく実用レベルのものはできなかった。

ところが、最近有機薄膜を2層構造にした新しいタイプの有機薄膜EL素子が報告され強い関心を集

めている(Applied Physics Letters、第51巻913ページ、1987年)。第3図に示すように強い蛍光を発する金属キレート錯体を有機蛍光体薄膜層34に正孔伝導性有機物としてアミン系材料23を正孔注入層33に使用して明るい緑色発光を得たと報告している。6~7Vの直流印加で数100cd/m<sup>2</sup>の輝度を得ている。最大発光率は1.5lm/Wと、従来のZnS系薄膜EL素子と同レベルの性能を持っている。

(発明が解決しようとする課題)

前述したように、有機蛍光体薄膜と有機物の正孔注入層が2層積層した構造を有している新しい有機薄膜EL素子は、最大発光輝度が1000cd/m<sup>2</sup>以上の明るい緑色発光を示す。しかし上記の輝度を得るために100mA/cm<sup>2</sup>以上の電流を素子に流さなければならない。従来使用していた有機物の正孔伝導性薄膜では、このような比較的高い電流密度での駆動は通電とともに、その正孔伝導性薄膜の電気特性が劣化し発光効率の低下や、発光-電圧特性の高電圧側シフトを招いていた。

発光効率を更に向上させることも重要である。従来の素子の発光効率では十分な発光輝度を得るためには100mA/cm<sup>2</sup>程度の大電流を流さなければならないが、素子表示面積増加とともに素子発熱及びそれにともなう発光効率の低下が無視できない問題となっている。

このように、素子発光効率を更に向上させ、且つ比較的大きな電流を流しても素子劣化の少ない有機薄膜EL素子の開発が非常に重要である。

(課題を解決するための手段)

前述の課題を解決するために本発明が提供する第1の手段は、少なくとも一方が透明である電極対の間に有機蛍光体薄膜層と、その有機蛍光体薄膜層の少なくとも一方の面に接して、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格を有する有機化合物に、少なくとも一以上の電子受容性有機分子を添加した正孔伝導性有機薄膜層、あるいは前記有機化合物に少なくとも一以上の電子供与性有機分子を添加した電子伝導性有機薄膜層を積層したことを特徴とした有機薄膜EL素子である。

本発明が提供する第2の手段は、少なくとも一方が透明である電極対の間に有機蛍光体薄膜層と、その有機蛍光体薄膜層の少なくとも一方の面に接して、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格の一部を少なくとも1以上の電子供与基あるいは電子受容基で置換した有機化合物を積層したことを特徴とする有機薄膜EL素子である。

本発明が提供する第3の手段は、少なくとも一方が透明である電極対の間に有機蛍光体薄膜層と、その有機蛍光体薄膜層の少なくとも一方の面に接して、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格の一部を少なくとも1以上の電子供与基で置換した有機化合物に、少なくとも一以上の電子受容性有機分子を添加した正孔伝導性有機薄膜層、あるいはポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格の一部を少なくとも1以上の電子受容基で置換した有機化合物に、少なくとも一以上の電子供与性有機分子を添加した電子伝導性有機薄膜層を積層したことを特徴とする有機薄膜EL素子である。

本発明が提供する第4の手段は、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格を有する有機化合物、あるいはポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格の一部を少なくとも1以上の電子供与基あるいは電子受容基で置換した有機化合物と、電子受容性有機分子あるいは電子供与性有機分子を、真空中で別々の蒸発源から同時に供給し正孔伝導性有機薄膜層あるいは電子伝導性有機薄膜層を形成することを特徴とした有機薄膜EL素子の製造方法である。

(作用)

有機薄膜EL素子のように比較的高い電流で駆動させる素子は、各層を構成する材料の電気特性が安定でなければならない。従来の有機薄膜EL素子は、電荷注入層で電気的劣化が進行し、これが駆動電圧の高電圧側シフトや発光効率の低下等、素子劣化を招いていたことは既に述べた。

電気特性が安定な電荷注入層用材料の探索を行い、無金属あるいは金属フタロシアニンや、無金属あるいは金属ポルフィリン環及びこれらの誘導

体を使用した薄膜が優れていることを見いだした。約5000Åの膜厚のフタロシアニンに100mA/cm<sup>2</sup>の電流を流し続けても電気特性の変化はみられなかった。

更に、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格を有する有機化合物と電子受容性分子あるいは電子供与性分子を共蒸着すると、電子あるいは正孔が過剰な薄膜が形成できる。添加する電子受容性分子あるいは電子供与性分子の量で、抵抗は2桁程度変化した。この薄膜を有機薄膜EL素子の正孔注入層あるいは電子注入層とすると、有機蛍光体層に電子あるいは正孔が注入され易くなり、その結果素子特性を大幅に改善することができた。

電子受容性有機分子としては、フルオラニル、トリニトロフルオレン、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、ヘキサシアノブタジエン、テトラシアノエチレン(TCNE)、メチルテトラシアノキノジメタン、ジメチルテトラシアノキノジメタン等、キノン類や芳香環にシアノ基、ニトロ基等の電子を

取り込みやすい官能基をつけた有機化合物がある。電子供与性有機分子としては、テトラチオフルバレン(TTF)、テトラチオテトラセン(TTT)、ペリレン、パラフェニレンジアミン、テトラメチルテトラセレンフルバレン(TMTSP)、フェノチアジン、ビス(エチレンジチオ)テトラチオフルバレン、ペンタセン等、多環芳香族や芳香環にアミノ基等の電子を放出し易い官能基をつけた有機化合物である。

本発明による有機薄膜は、①正孔注入電極、正孔伝導性有機薄膜層、有機蛍光体薄膜層、電子伝導性有機薄膜層及び電子注入電極が順次積層されている、②正孔注入電極、正孔伝導性有機薄膜層、有機蛍光体薄膜層及び電子注入電極が順次積層されている、あるいは③正孔注入電極、有機蛍光体薄膜層、電子伝導性有機薄膜層及び電子注入電極が順次積層されているとの構造の有機薄膜EL素子に使用しても、発光効率の改善効果が認められた。

ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環を骨格とし、その一部を少なくとも1以上の電子供与基で置換した有機化合物分子は、正孔伝導性を示す。その理由は現在明確ではないものの、次のように考えられている。電子供与基で置換した有機化合物分子のポルフィリン環あるいはフタロシアニン環中央部での電子密度が高くなり、その分子は電界など外部の変化で容易に電子を放出し易くなる。その結果、正に帯電した、あるいは正孔がトラップされた分子が形成され、正孔伝導性を示すようになる。その体積抵抗率は10<sup>7</sup>Ω-cm程度であった。

同様に、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環を骨格とし、その一部を少なくとも1以上の電子受容基で置換した有機化合物分子は電子伝導性を示す。電子受容基で置換した有機化合物分子のポルフィリン環あるいはフタロシアニン環中央部での電子密度が低くなり、その分子は電界など外部の変化で容易に電子を取り込み易くなる。その結果、負に帯電した分子が形成され、電子伝導性

を示すようになる考えられている。その体積抵抗率は、前記のものとほぼ同じ $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であった。

このような正孔伝導性あるいは電子伝導性有機薄膜を構成する材料を使用して上記①~③の構造の有機薄膜EL素子を製造した。それら有機薄膜EL素子はいずれも従来の有機薄膜EL素子に比べ効率は2から5倍改善されていた。

更にポルフィリン環あるいはフタロシアニン環を骨格とし、その一部を少なくとも1以上の電子供与基で置換した有機化合物と電子受容性有機分子からなる正孔伝導性有機薄膜層や、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環を骨格とし、その一部を少なくとも1以上の電子受容基で置換した有機化合物と電子供与性有機分子からなる電子伝導性有機薄膜層を使用した上記①~③の構造の有機薄膜EL素子でも同様な効果が認められた。

ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環を骨格とし、その一部を置換する電子供与基として、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アル

キルチオ基、アミノ基、メトキシ基等がある。この有機化合物に混入する電子受容性有機分子としては、フルオラニル、トリニトロフルオレン、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、ヘキサシアノブタジエン、テトラシアノエチレン(TCNE)、メチルテトラシアノキノジメタン、ジメチルテトラシアノキノジメタン等、キノン類や芳香環にシアノ基、ニトロ基等の電子を取り込みやすい官能基をつけた有機化合物がある。

一方、ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環を骨格とし、その一部を置換する電子受容基として、シアノ基、ニトロ基、ピリジル基、キノリル基、キノキサリル基等がある。この有機化合物に混入する電子供与性有機分子としては、テトラチオフルバレン(TTF)、テトラチオテトラセン(TTT)、ペリレン、バラフェニレンジアミン、テトラメチルテトラセレンフルバレン(TMTSF)、フェノチアジン、ビス(エチレンジチオ)テトラチオフルバレン、ペンタセン等、多環芳香族や芳香環にア

ミノ基等の電子を放出し易い官能基をつけた有機化合物である。

従来よりも効率が向上した分少ない電流で発光するため、ジュール熱の発生量が少なくなった。この結果素子発熱にともなう発光特性の劣化や、電極-電荷注入界面の変質による発光-印加電圧特性の高電圧側シフトなども少なくなった。

以下実施例を以て、本発明を詳細に説明する。

#### (実施例1)

有機蛍光体としてトリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウム( $\text{Alq}_3$ )を用いた。第1図に示すようにガラス基板1上にITO透明電極2を形成してから有機正孔注入(有機正孔伝導性薄膜)層3としてマグネシウム・フタロシアニンとフルオラニルを10:1の蒸着速度比で $150\text{\AA}$ 蒸着した。その後有機蛍光体薄膜4を $900\text{\AA}$ 形成した。Inの背面金属電極5を $1500\text{\AA}$ 形成して有機薄膜EL素子が完成する。

素子製造に使用した真空蒸着装置を第2図に示す。第2図に示すように、本実施例で使用した製造装置は3つの蒸着源21から有機物質を蒸発させ、そ

の蒸着速度は水晶振動子22で検知している。成膜前は、真空ゲージ27で真空度を調べたところ、 $10^{-7}$  Torr台であった。また、成膜中は $10^{-6}$  Torr台の真空であった。この製造装置はヒータ26で基板加熱できるようになっているが、特に基板加熱は行なわなかった。蒸着の開始及び終了は基板23直前にあるシャッター24で行なっている。有機正孔伝導層を形成するときは蒸発源23にそれぞれマグネシウム・フタロシアニンとフルオラニルをいれ同時に加熱・蒸発させる。

この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約8Vの直流電圧の印加で $300\text{cd/m}^2$ の発光が得られた。従来の素子に比べ発光輝度・効率が2から5倍改善されていることがわかる。この有機薄膜EL素子を電流密度 $0.5\text{mA/cm}^2$ の状態にてエージング試験をしたところ輝度半減時間は1000時間以上であった。従来の素子では100から300時間であったから、この素子の信頼性は大幅に改善されている。

本発明はトリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウム有機蛍光体ばかりでなくテトラフェニル

タジエン、ビス(8-ハイドロキシキノリン)マグネシウム、スチルベン誘導体等、他の有機蛍光体でも同様な効果が得られる。更に、透明な正孔注入電極はITOだけでなく $\text{Sn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO:Al}$ や $\text{Au}$ などでもよい。

また、2種類以上のポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格を有する有機化合物と電子受容性分子を組み合わせての同様な効果を得ることができた。

#### (実施例2~8)

ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格を有する有機化合物と電子受容性分子を第2図に示す装置を使用して、別々の蒸発源から同時に供給し正孔伝導性有機薄膜層(第1表のa~g)を形成し、実施例1と同様に有機薄膜EL素子を製造した。

以下余白

た。電子注入層35として3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリック-ビス-ベンジミダゾールを、 $300\text{\AA}$ 形成した。最後にMgの背面金属電極36を $1500\text{\AA}$ 形成して有機薄膜EL素子が完成する。

この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約8Vの直流電圧の印加で $300\text{cd/m}^2$ の発光が得られた。従来の素子に比べ発光輝度・効率が2から5倍改善されていることがわかる。この有機薄膜EL素子を電流密度 $0.5\text{mA/cm}^2$ の状態では1000時間以上であった。従来の素子では100から300時間であったから、この素子の信頼性は大幅に改善されている。

尚、実施例2~8で使用した、有機の正孔注入層(第1表のa~g)を本実施例の正孔注入層として用いても同様な効果が認められた。

また、本実施例で使用した電子注入層材料以外に各種ペリレン誘導体、3-メチルチオフェン、 $\alpha$ -ピチオフェン、 $\alpha$ -ターチニエル、チエノチオフェン、ジチエノチオフェン、2,2'-チエニルピロール等を

第1表

有機化合物	電子受容性有機分子		発光層	実施例
CaPc	TCNQ	a	$\text{Alq}_3$	2
MgPc	TCNE	b	$\text{Alq}_3$	3
MgTPP	トリニトロフルオレン	c	$\text{Alq}_3$	4
$\text{H}_2(\text{p-OCH}_3)$ TPP	-----	d	$\text{Alq}_3$	5
ZnPc	メチルテトラキノジメタン	e	$\text{Alq}_3$	6
ZnP	ヘキサシアノブタジエン	f	$\text{Alq}_3$	7
Pc	ジメチルテトラシアノキノジメタン	g	$\text{Alq}_3$	8

Pcは無金属フタロシアニンを示す。TPPはテトラフェニルポルフィリン、Pはポルフィリンを示す。

#### (実施例9)

第3図に示すようにガラス基板31上にITO透明電極32を形成してから有機の正孔注入(有機正孔伝導性薄膜)層33としてマグネシウム-フタロシアニンとフルオラニルを10:1の蒸着速度比で $150\text{\AA}$ 蒸着した。その後有機蛍光体( $\text{Alq}_3$ )薄膜34を $900\text{\AA}$ 形成し

出発材料にしたポリチオフェン等の酸化電位の低いものであれば使うことができた。

#### (実施例10)

第4図に示すように、ガラス基板41の上にITO透明電極42を形成し、その後、有機蛍光体薄膜43を $900\text{\AA}$ 形成する。続いて、電子注入層(有機電子伝導性薄膜)44として $\text{Co}(\text{p-C1})_5$ , 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン(tetraphenylporphyrine)(以後、 $\text{Co}(\text{p-C1})\text{TPP}$ と略記する)とテトラチオテトラセンを、第2図に示す装置を使用して、同時に5:1の蒸着速度になるようにして、 $300\text{\AA}$ 形成する。最後にMgとAgが10:1の原子比である背面金属電極45を $1500\text{\AA}$ 形成して有機薄膜EL素子が完成する。

この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約8Vの直流電圧の印加で $300\text{cd/m}^2$ の発光が得られた。従来の素子に比べ発光輝度・効率が2から5倍改善されている。この有機薄膜EL素子を電流密度 $0.5\text{mA/cm}^2$ の状態では1000時間以上であった。従来の素

子では100から300時間であったから、この素子の信頼性は大幅に改善されている。

#### (実施例11~16)

ポルフィリン環あるいはフタロシアニン環骨格を有する有機化合物と電子供与性有機分子を別々の蒸発源から同時に供給し電子伝導性有機薄膜層(第2表のh~m)を形成し、実施例10と同様に有機薄膜EL素子を製造した。

第2表

有機化合物	電子受容性有機分子		発光層	実施例
CoPc	TTF	h	Alq <sub>3</sub>	11
T(4-Py)P	-----	i	Alq <sub>3</sub>	12
T(6-Q)P	ペリレン	j	Alq <sub>3</sub>	13
CoT(4-Py)P	TMTSF	k	Alq <sub>3</sub>	14
テトラニトロ Pc	パラフェニレンジアミン	l	Alq <sub>3</sub>	15
テトラキノキ サルPc	フェノチアジン	m	Alq <sub>3</sub>	16

T(4-Py)Pはテトラ(4-ピリジル)ポルフィリン、T(6-Q)はテトラ(6-キノリル)ポルフィリン、Pはポルフィリン、Pcはフタロシアニンを示す。

ルオラニル、およびT(4-Py)PとTTFの代わりに、第1表のa~bおよび第2表に示したh~mを使用しても同様な効果が得られた。

#### (実施例18)

実施例17において、正孔注入(有機正孔伝導性薄膜)層33としてトリフェニルジアミン等、有機分子やポリカルバゾール等の高分子を使用した有機薄膜EL素子を製造した。その特性は実施例17の素子と同じく、従来の素子と比較し、発光特性は信頼性は大幅に改善されている。

#### (実施例19)

第5図に示すように、マグネシウム・フタロシアニンとTCNEが10:1の割合で混合している、膜厚が150Åである第1の正孔注入層とN,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニルを200Å蒸着した第2の正孔注入層を積層した正孔注入層を使用し、その後有機蛍光体(Alq<sub>3</sub>)薄膜34を900Å形成した。

この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約6.5Vの直流電圧の印加で300cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。従来の素子に比べ発光輝度・効率が5倍

#### (実施例17)

第3図に示すようにガラス基板31上にITO透明電極32を形成してから有機の正孔注入(有機正孔伝導性薄膜)層33としてマグネシウム・フタロシアニンとフルオラニルを10:1の蒸着速度比で150Å蒸着した。その後有機蛍光体(Alq<sub>3</sub>)薄膜34を900Å形成した。電子注入層35としてT(4-Py)PとTTFを5:1の割合でできている電子伝導性有機薄膜を、300Å形成した。最後にMgの背面金属電極36を1500Å形成して有機薄膜EL素子が完成する。

この素子の発光特性を乾燥窒素中で測定したところ、約8Vの直流電圧の印加で300cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。従来の素子に比べ発光輝度・効率が2から5倍改善されていることがわかる。この有機薄膜EL素子を電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>の状態にてエージング試験をしたところ輝度半減時間は1000時間以上であった。従来の素子では100から300時間であったから、この素子の信頼性は大幅に改善されている。

また、正孔伝導性有機薄膜および電子伝導性有機薄膜として、マグネシウム・フタロシアニンとフ

程度改善されている。この有機薄膜EL素子を電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>の状態にてエージング試験をしたところ輝度半減時間は1000時間以上であった。従来の素子では100から300時間であったから、この素子の信頼性は大幅に改善されている。

第1表の材料を適当に組み合わせ、2層以上の正孔中入層を形成しても同様な効果を得ることができた。

#### (発明の効果)

以上説明したように本発明により発光特性及び信頼性を大幅に改善することができた。

このように、本発明により有機薄膜EL素子を実用レベルまで引き上げることができ、その工業的価値は高い。  
図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1~8に使用した有機薄膜のEL素子の断面構造を示す。第2図は本発明に使用した有機薄膜EL素子の製造装置。第3図は本発明の実施例9,17,18に使用した有機薄膜EL素子の断面構造を示す。第4図は本発明の実施例10~16に使用し

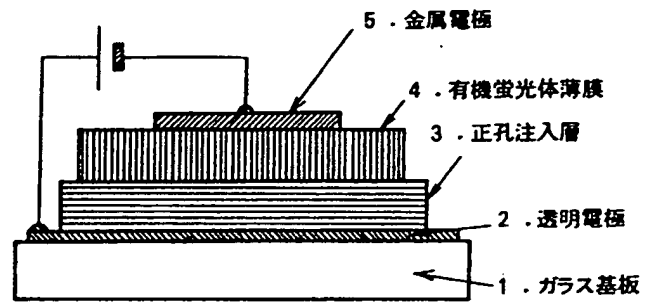


た有機薄膜EL素子の断面構造を示す。第5図は本発明の実施例19に使用した有機薄膜EL素子の断面構造を示す。

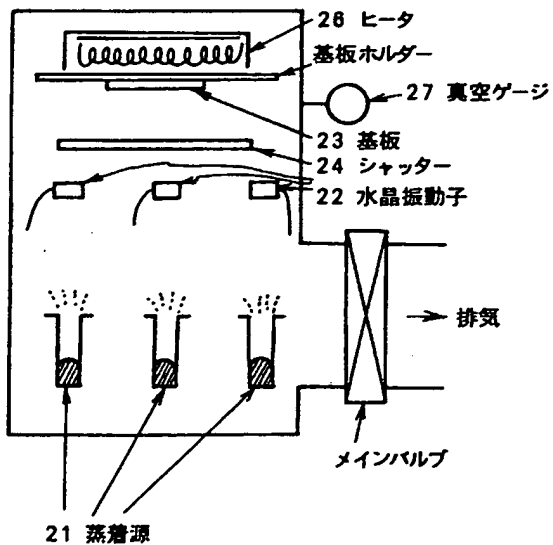
1, 31, 41, 51...ガラス基板、2, 32, 42, 52...透明電極、3, 33...正孔注入層、4, 34, 43, 54...有機蛍光体薄膜、35, 44...電子注入層、5, 36, 45, 55...金属電極、53...第1の正孔注入層、53'...第2の正孔注入層、21...蒸着源、22...水晶振動子、23...基板、24...シャッター、26...ヒータ、27...真空ゲージ。

代理人 弁理士 内原 晋

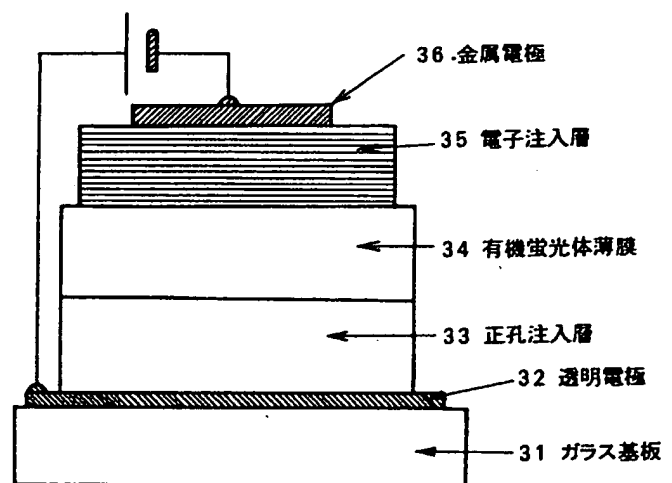
第 1 図



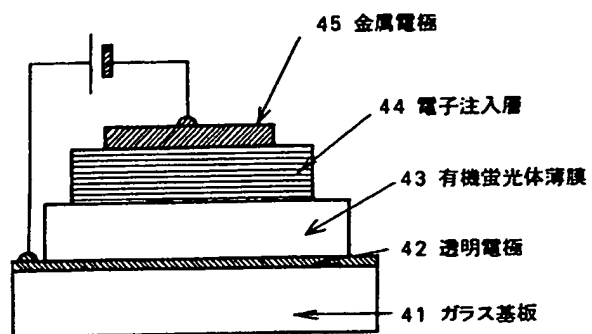
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

